

Influencia de los coadyuvantes tecnológicos utilizados en el proceso de elaboración del aceite de oliva sobre la cinética del proceso de digestión anaerobia del alpechín

Por R. Borja Padilla, J. Alba Mendoza y M.^a M. Durán Barrantes

Instituto de la Grasa y sus Derivados
Avda. Padre García Tejero, 4 - 41012 Sevilla

RESUMEN

Influencia de los coadyuvantes tecnológicos utilizados en el proceso de elaboración de aceite de oliva sobre la cinética del proceso de digestión anaerobia del alpechín.

Se ha efectuado un estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de un alpechín obtenido con el coadyuvante tecnológico "Olivex" (Carbohidrasa -pectinasas, celulasas y hemicelulasas- procedente de *Aspergillus aculeatus*) en comparación con un testigo obtenido sin esta formulación enzimática. El proceso se ha realizado en biorreactores con microorganismos inmovilizados en dos soportes micronizados arcillosos, Sepiolita y Bentonita.

A partir de los datos volumen de metano-tiempo, se calculan las constantes específicas de velocidad, K_o , utilizando la ecuación de Roediger. Dentro del rango de concentración de sustrato estudiado se observa una disminución de la constante cinética al aumentar el volumen de residuo añadido a los digestores lo que confirma la existencia de un proceso de inhibición, que es más acusado en el caso del alpechín obtenido con Olivex. Para determinar las constantes de inhibición del proceso se utiliza el modelo propuesto por Levenspiel.

PALABRAS-CLAVE: Alpechín - Cinética - Digestión anaerobia - Olivex.

SUMMARY

Influence of the technological helpers used in the olive oil elaboration process on the kinetics of the anaerobic digestion of olive mill wastewater.

A kinetic study of the anaerobic digestion of olive mill wastewater, which was obtained with the technological helper "Olivex" (Carbohydrase -pectinases, cellulases and hemicellulases- from the *Aspergillus aculeatus*) was carried out. An identical wastewater, obtained without this enzymatic formulation was also used. The process was carried out in bioreactors with microorganisms immobilized on two micronized clay supports, Sepiolite and Bentonite.

The methane volume-time data pairs obtained were used to calculate the specific rate constant, K_o , by using the Roediger's equation. A decrease of the specific rate constant value was observed over the substrate concentration studied when the volume of wastewater added was increased; this confirmed the occurrence of an inhibition process, which was more marked for the olive mill wastewater obtained with Olivex. The Levenspiel's model was used to obtain the inhibition constants of this process.

KEY-WORDS: Anaerobic digestion - Kinetics - Olive mill wastewater- Olivex.

1. INTRODUCCION

Los aceites vírgenes de oliva de calidad, se obtienen generalmente a lo largo de las dos primeras épocas de recolección de la campaña olivarera, siempre que el tiempo

transcurrido entre la cogida de los frutos y su elaboración no sobrepase los dos-tres días (Camera, 1978 y Montedoro, 1984). En estas circunstancias las aceitunas suelen presentar ciertas dificultades de comportamiento, durante los diferentes procesos a que son sometidas para la extracción del aceite, debidas básicamente a su constitución bioquímica.

Estos problemas tecnológicos se manifiestan por una característica fluencia de las pastas de aceitunas molidas, que presentan un bajo grado de extractabilidad del aceite, debido generalmente a la formación de emulsiones de las fases líquidas, a la presencia de sólidos finos y a la falta de textura que dificulta su operatividad (Alba, 1982). En los últimos años se han efectuado estudios encaminados a mejorar la tecnología de las aceitunas productoras de "pastas fluentes", con el fin de optimizar los procesos de elaboración y obtener un aumento del rendimiento en aceite y de la calidad del mismo (Leone, 1977).

Otros efectos positivos que se consiguen con la utilización de coadyuvantes tecnológicos en elaiotecnica pueden encontrarse en citas bibliográficas de otros autores (Montedoro, 1987; Alba, 1987a; Alba, 1987b; Alba, 1987c; Giovacchino, 1991).

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la utilización del coadyuvante tecnológico constituido por la formulación enzimática "Olivex" sobre la cinética del proceso de digestión anaerobia del alpechín, respecto a uno testigo o de referencia obtenido en ausencia de este producto enzimático. Este proceso de fermentación anaerobia o biometanización se realiza utilizando dos soportes arcillosos de diferente composición química para la inmovilización de los microorganismos responsables del mismo; de esta manera se estudia la influencia del soporte sobre las constantes biocinéticas del proceso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Productos

Las aceitunas utilizadas en los ensayos fueron de la variedad "Carrasqueña" procedentes del Valle del Jerte (Cáceres) con índice de maduración de 4,2.

Como coadyuvante tecnológico se empleó la formulación enzimática Carbohidrasa (pectinasas, celulasas y hemicelulasas) procedente de *Aspergillus aculeatus*, denominada comercialmente "Olivex", autorizada por el Ministerio de Sanidad y Consumo en el B.O.E. n.º 301, del 16 de Diciembre de 1989, de la firma Novo Nordisk, S.A. Los ensayos se realizaron con una dosis de 200 g/t de "Olivex" diluidos en 8 litros de agua a temperatura ambiente (18-20°C), agregándose esta solución durante el batido por medio de una bomba dosificadora, en función del caudal de trabajo de la planta. También se obtuvo un alpechín "testigo" (sin coadyuvante), con un lote idéntico de aceitunas de la misma variedad.

2.2. Equipos

a) Planta Industrial

Las operaciones de extracción se realizaron en la Almazara Experimental del Instituto de la Grasa, con una planta continua de centrifugación de la marca Peralisi, modelo SC-45.

b) Equipo de digestión anaerobia

El equipo usado consiste en dos unidades de digestión anaerobia (UDA) agitadas magnéticamente, de 1 litro de capacidad, sumergidas en un baño de agua a 35°C. El biogas generado pasa a través de una solución con NaOH para retener el CO₂ producido. El volumen de metano se determinó indirectamente mediante el volumen de agua desplazado por el gas.

Para llevar a cabo este proceso de biometanización, los microorganismos responsables se inmovilizan en el interior del reactor utilizando Sepiolita y Bentonita, silicatos de tamaño micronizado que permiten la fijación de las bacterias anaerobias, con objeto de evitar su pérdida en los efluentes del proceso y con ello una posible disminución de la velocidad del mismo (Borja, 1990).

2.3. Procedimiento Experimental

Obtención y toma de muestras de los alpechines

El plan de trabajo seguido en los ensayos puede resumirse de la siguiente forma:

- El lote de aceitunas seleccionado estuvo constituido por 13.032 kg, que una vez homogeneizado tenía las siguientes características: humedad 48,34%; riqueza grasa 17,24%; acidez del aceite 0,70.

- Se dividió en dos lotes aproximadamente iguales, para efectuar el ensayo testigo y el tratado, y en ambos se efectuaron las mismas operaciones, consistentes en: efectuar la trituración con una criba de 6 mm de diámetro, someter la pasta a un termobatido durante un tiempo medio de 90 minutos, alcanzando durante este tiempo una temperatura de 30 ± 3°C; bombear a continuación la pasta con un caudal de 900 kg/h, efectuando en la propia conducción de salida una adición de agua caliente con una temperatura de 42 ± 3°C, con objeto de fluidificar la pasta y ponerla en condiciones óptimas de separación. En ambos casos se operó en las condiciones de trabajo normales de este equipo.

- En la salida de alpechines centrifugados se efectuó la toma de muestras de fracciones de 500 ml cada 20 minutos de trabajo, formando un conjunto durante cada ensayo con el que se realizó el estudio de composición y comportamiento, frente a la depuración biológica.

Modo de operar en los reactores anaerobios

El proceso de digestión anaerobia se inicia utilizando como inóculo una biomasa anaerobia previamente diluida y neutralizada procedente de una balsa de evaporación y lagunaje de alpechín.

A los reactores se añaden inicialmente 750 ml de agua destilada, 250 ml de inóculo y 10 g del soporte correspondiente. Tras un periodo de aclimatación de varios meses se realizan una serie de experimentos en régimen discontinuo, añadiendo volúmenes de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160 y 200 ml de alpechín obtenido con Olivex, por un lado. Por otra parte, tras finalizar esta serie de experiencias, se realizan otras similares añadiendo las mismas cargas volumétricas anteriores de alpechín testigo obtenido sin emplear el coadyuvante ya mencionado.

En todos los experimentos, las cargas se añaden después de retirar el mismo volumen de líquido de biorreactor, tras decantar durante 2 horas para evitar pérdidas de biomasa.

En cada experimento se mide el volumen de metano producido diariamente, así como la DQO inicial y final. La duración de cada experimento se corresponde con el tiempo necesario para la biometanización completa de cada carga. Todos los experimentos se realizan por duplicado.

Características del alpechín utilizado

Las características del alpechín obtenido con la formulación enzimática Olivex, y del testigo obtenido sin coadyuvante se resumen en la Tabla I.

Tabla I
Características del alpechín obtenido con Olivex y del testigo obtenido sin coadyuvante.

	Con "Olivex"	Testigo
pH	4,7	4,8
Demanda Química de Oxígeno (g/l)	80	70
Acidez Volátil (mg/l)	550	300
Fenoles Totales (ac. cafeico, mg/ml)	1,705	1,480
Orto-difenoles (ac. cafeico, mg/ml)	0,165	0,135
Azúcares totales (%)	5,1	2,4
Nitrógeno total (%)	2,3	1,6
Sólidos Suspensión Totales (g/l)	49,1	40,9
Sólidos Suspensión Minerales (g/l)	4,0	2,6
Sólidos Suspensión Volátiles (g/l)	45,1	38,3

Los análisis de los parámetros de caracterización de los residuos se realizan de acuerdo con el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (American Public Health Association, 1985).

Tabla II
Volumen de metano acumulado en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación de alpechín obtenido con Olivex. Reactor en soporte Sepiolita.

Tiempo (días)	Volumen alimentación (ml)							
	20	40	60	80	100	120	160	200
1	310	535	590	695	620	645	445	640
2	415	765	926	1.130	1.075	1.135	610	1.035
3	448	865	1.125	1.405	1.405	1.520	745	1.195
4	460	905	1.240	1.580	1.650	1.815	870	1.280
5	463	925	1.305	1.690	1.825	2.035	945	1.390
6	465	930	1.345	1.760	1.950	2.210	1.020	1.425
7	465	933	1.365	1.805	2.050	2.345	1.045	1.505
8	-	934	1.378	1.830	2.120	2.445	1.090	1.540
9	-	935	1.383	1.845	2.175	2.525	1.110	1.605
10	-	935	1.387	1.860	2.210	2.590	1.145	1.650
11	-	-	1.388	1.865	2.235	2.635	1.180	1.740
12	-	-	1.389	1.867	2.255	2.675	1.240	1.805
13	-	-	1.390	1.868	2.275	2.700	1.280	2.005
14	-	-	1.390	1.869	2.285	2.724	1.310	2.205
15	-	-	-	1.870	2.292	2.739	1.430	2.205
16	-	-	-	1.890	2.298	2.749	1.630	3.615
17	-	-	-	-	2.302	2.761	1.960	3.920
18	-	-	-	-	2.304	2.769	2.310	4.235
19	-	-	-	-	2.304	2.775	2.685	4.405
20	-	-	-	-	2.305	2.782	3.045	4.480
21	-	-	-	-	-	2.785	3.320	4.535
22	-	-	-	-	-	2.789	3.510	4.590
23	-	-	-	-	-	2.790	3.640	4.610
24	-	-	-	-	-	-	3.720	4.635
25	-	-	-	-	-	-	3.723	4.653
26	-	-	-	-	-	-	-	4.660
27	-	-	-	-	-	-	-	4.668
28	-	-	-	-	-	-	-	4.670

Tabla III
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación de alpechín obtenido con Olivex. Reactor con soporte Bentonita

Tiempo (días)	Volumen alimentación (ml)							
	20	40	60	80	100	120	160	200
1	305	445	495	505	450	475	425	520
2	405	665	805	870	805	860	595	980
3	440	780	1.005	1.130	1.085	1.175	720	1.150
4	448	835	1.125	1.320	1.315	1.450	845	1.230
5	449	860	1.201	1.450	1.495	1.660	920	1.310
6	450	875	1.255	1.550	1.644	1.840	980	1.360
7	450	880	1.285	1.615	1.765	1.985	1.017	1.380
8	-	883	1.305	1.665	1.855	2.110	1.055	1.391
9	-	885	1.315	1.704	1.935	2.205	1.075	1.405
10	-	885	1.325	1.725	1.995	2.295	1.102	1.480
11	-	-	1.328	1.748	2.040	2.360	1.104	1.482
12	-	-	1.332	1.760	2.080	2.420	1.112	1.515
13	-	-	1.335	1.772	2.110	2.475	1.168	1.605
14	-	-	1.335	1.780	2.140	2.510	1.245	1.680
15	-	-	-	1.785	2.160	2.540	1.375	1.880
16	-	-	-	1.785	2.175	2.570	1.540	2.610
17	-	-	-	-	2.190	2.595	1.815	3.055
18	-	-	-	-	2.205	2.610	2.195	3.405
19	-	-	-	-	2.228	2.628	2.560	3.785
20	-	-	-	-	2.230	2.645	2.960	4.060
21	-	-	-	-	-	2.665	3.205	4.195
22	-	-	-	-	-	2.677	3.405	4.280
23	-	-	-	-	-	2.680	3.545	4.335
24	-	-	-	-	-	-	3.605	4.405
25	-	-	-	-	-	-	3.610	4.415
26	-	-	-	-	-	-	3.612	4.420
27	-	-	-	-	-	-	-	4.423
28	-	-	-	-	-	-	-	4.425

Tabla IV
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación del alpechin testigo. Reactor con soporte Sepiolita

Tiempo (días)	Volumen alimentación (ml)							
	20	40	60	80	100	120	160	200
1	300	530	610	725	705	755	440	820
2	390	735	930	1.145	1.170	1.285	680	1.060
3	420	815	1.100	1.385	1.485	1.660	855	1.265
4	425	845	1.185	1.525	1.700	1.925	975	1.445
5	429	860	1.235	1.605	1.840	2.107	1.090	1.605
6	430	862	1.258	1.652	1.945	2.240	1.195	1.715
7	430	863	1.270	1.680	2.005	2.330	1.240	1.840
8	-	864	1.277	1.695	2.040	2.395	1.305	1.930
9	-	865	1.281	1.705	2.070	2.440	1.390	2.040
10	-	865	1.283	1.708	2.092	2.475	1.485	2.150
11	-	-	1.284	1.711	2.103	2.495	1.585	2.285
12	-	-	1.285	1.712	2.112	2.515	1.690	2.405
13	-	-	1.285	1.713	2.115	2.525	1.845	2.605
14	-	-	1.285	1.714	2.118	2.535	2.055	2.845
15	-	-	-	1.715	2.120	2.540	2.280	3.085
16	-	-	-	-	2.122	2.543	2.495	3.305
17	-	-	-	-	2.124	2.546	2.680	3.505
18	-	-	-	-	2.125	2.548	2.905	3.690
19	-	-	-	-	-	2.549	3.065	3.815
20	-	-	-	-	-	2.550	3.190	3.925
21	-	-	-	-	-	2.550	3.285	4.040
22	-	-	-	-	-	-	3.355	4.110
23	-	-	-	-	-	-	3.388	4.175
24	-	-	-	-	-	-	3.390	4.245
25	-	-	-	-	-	-	-	4.267
26	-	-	-	-	-	-	-	4.270

Tabla V
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación del alpechin testigo. Reactor con soporte Bentonita

Tiempo (días)	Volumen alimentación (ml)							
	20	40	60	80	100	120	160	200
1	295	460	520	580	550	640	425	710
2	375	665	815	955	950	1.120	630	940
3	400	750	990	1.195	1.245	1.470	805	1.185
4	407	795	1.090	1.350	1.465	1.730	925	1.320
5	409	810	1.150	1.450	1.625	1.925	1.045	1.445
6	410	820	1.180	1.515	1.740	2.065	1.105	1.540
7	410	822	1.205	1.555	1.825	2.175	1.185	1.585
8	-	824	1.212	1.582	1.890	2.250	1.240	1.640
9	-	825	1.218	1.600	1.940	2.310	1.265	1.705
10	-	825	1.222	1.610	1.970	2.355	1.267	1.740
11	-	-	1.223	1.617	1.995	2.385	1.305	1.790
12	-	-	1.225	1.622	2.015	2.410	1.347	1.840
13	-	-	1.225	1.625	2.025	2.425	1.460	1.905
14	-	-	-	1.627	2.038	2.440	1.605	1.995
15	-	-	-	1.630	2.053	2.451	1.800	2.130
16	-	-	-	1.630	2.058	2.459	2.035	2.460
17	-	-	-	-	2.059	2.465	2.210	2.810
18	-	-	-	-	2.060	2.471	2.605	3.130
19	-	-	-	-	-	2.473	2.815	3.420
20	-	-	-	-	-	2.475	3.005	3.645
21	-	-	-	-	-	2.475	3.110	3.805
22	-	-	-	-	-	-	3.205	3.910
23	-	-	-	-	-	-	3.268	3.975
24	-	-	-	-	-	-	3.270	4.065
25	-	-	-	-	-	-	-	4.083
26	-	-	-	-	-	-	-	4.085

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Tablas II, III, IV y V se recogen los valores del volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación utilizados de alpechín obtenido con Olivex (II y III) y para el alpechín testigo (IV y V), en los reactores con soporte Sepiolita y Bentonita.

En la Tabla VI aparecen los valores de la DQO al inicio de cada experimento en todos los casos estudiados.

Tabla VI
Valores de la DQO (g/l) al inicio de cada experimento

Volumen (ml)	Olivex Sepiolita	Olivex Bentonita	Testigo Sepiolita	Testigo Bentonita
20	4,55	5,05	3,85	4,35
40	6,10	6,55	5,25	5,70
60	7,65	8,10	6,55	7,05
80	9,15	9,60	7,90	8,35
100	10,70	11,15	9,25	9,70
120	12,25	12,70	10,60	11,05
160	15,35	15,75	13,30	13,70
200	18,40	18,80	16,00	16,40

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A partir de los valores puntuales del volumen de metano acumulado en función del tiempo y admitiendo que globalmente el proceso de fermentación anaerobia sigue una cinética de primer orden (Grujer, 1983; Winkler, 1983), se obtienen las constantes específicas de velocidad para cada experimento realizado, mediante la ecuación de Roediger (Edeline, 1980):

$$G = G_m [1 - \exp(-K_0 t)]$$

Siendo:

G = volumen de metano acumulado en función del tiempo (ml).

G_m = volumen máximo de metano acumulado (ml) considerando un tiempo de digestión infinito.

K_0 = constante específica de velocidad (días⁻¹).

t = tiempo de digestión (días).

Para poder aplicar a los resultados experimentales el modelo formulado se debe comprobar, en primer lugar, que los datos (G , t) se ajustan a la ecuación propuesta. A título de ejemplo en las figuras 1 y 2 se representan los valores de G (ml) en función del tiempo (días) para algunos experimentos realizados con alpechín obtenido con Olivex y con el testigo respectivamente en el reactor con sepiolita.

Olivex

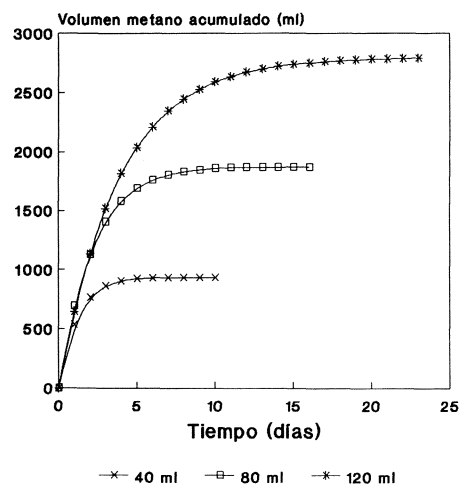


Figura 1
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para algunas cargas volumétricas de alpechín obtenido con Olivex (reactor Sepiolita).

Se comprueba en todos los casos, que para volúmenes de alimentación comprendidos entre 20 y 120 ml de alpechín, las curvas cinéticas cumplen las características exigibles a la ecuación propuesta. Así, para $t=0$, $G=0$ y cuando t tiende a infinito, $G=G_m$ —se alcanza una asíntota— lo que se observa en las gráficas; finalmente, la pendiente de las curvas, en cada caso, decrece al aumentar el tiempo y no se observan puntos singulares. Estas razones, justifican el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto, en estos casos.

Testigo

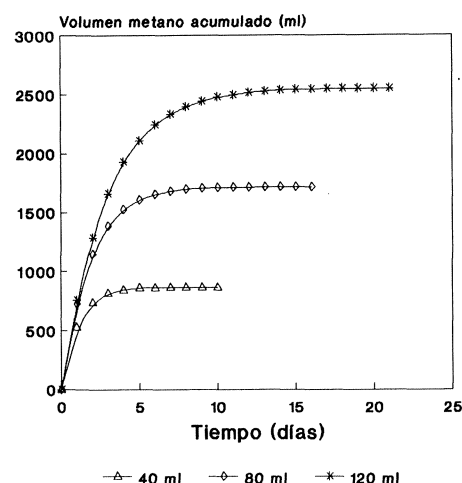


Figura 2
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para algunas cargas volumétricas de alpechín testigo (reactor Sepiolita).

Sin embargo, para cargas volumétricas superiores (160 y 200 ml), las curvas $G=f(t)$ ya no se ajustan a un modelo de tipo exponencial, tal como predice la ecuación de Roediger, sino que presentan tramos de escasa o nula producción de metano, lo que determina la existencia de algunos puntos de inflexión en las curvas correspondientes. En las figuras 3 y 4 aparecen a título de ejemplo estas curvas cinéticas correspondientes al reactor con Sepiolita para los casos del alpechín obtenido con Olivex y para el de referencia respectivamente. Este mismo comportamiento se observa en el reactor con soporte Bentonita.

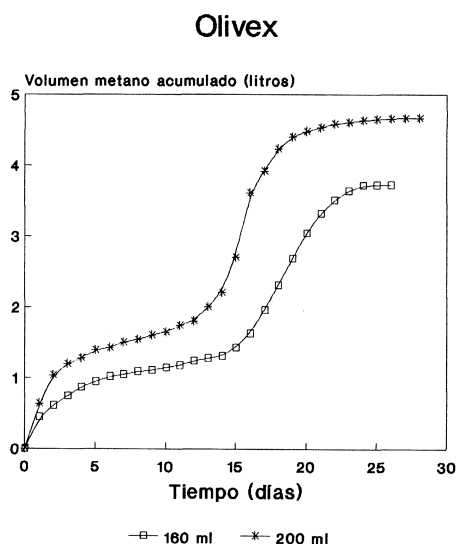


Figura 3
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para las cargas volumétricas de 160 y 200 ml de alpechín obtenido con Olivex (reactor Sepiolita).

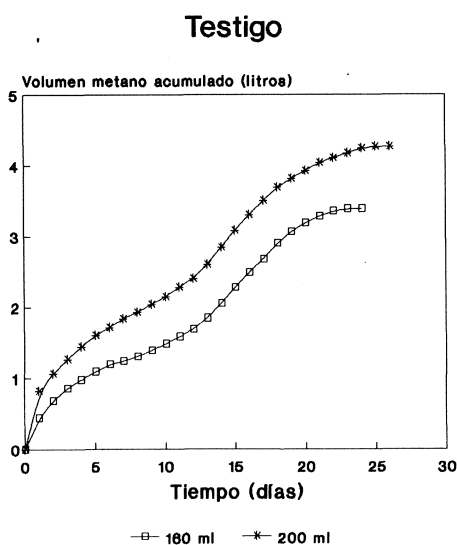


Figura 4
Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para las cargas volumétricas de 160 y 200 ml de alpechín testigo (reactor Sepiolita).

La determinación de la constante específica de velocidad, K_o , a partir de los datos experimentales, en el rango de concentración de sustrato donde el modelo es aplicable (cargas 20 a 120 ml de ambos alpechines), se realiza numéricamente mediante ordenador utilizando el Software TSP International versión 4.0D (Stanford CA, 94306 USA). En la Tabla VII se resumen los valores de esta constante cinética junto con sus límites de confianza (considerando un intervalo de probabilidad del 95%).

Tabla VII
Valores de la constante específica de velocidad, K_o (días⁻¹), con sus límites de confianza para cada reactor y experimento realizado.

Volumen (ml)	Olivex Sepiolita	Olivex Bentonita	Testigo Sepiolita	Testigo Bentonita
20	1,10±0,02	1,13±0,01	1,19±0,02	1,26±0,01
40	0,85±0,01	0,70±0,02	0,95±0,02	0,81±0,02
60	0,55±0,01	0,46±0,01	0,64±0,01	0,55±0,01
80	0,46±0,01	0,33±0,01	0,55±0,01	0,44±0,01
100	0,31±0,01	0,22±0,01	0,40±0,01	0,30±0,01
120	0,26±0,01	0,19±0,01	0,35±0,01	0,30±0,01

Como se observa en la Tabla VII, en los dos alpechines utilizados y para los dos soportes empleados existe una drástica disminución de la constante específica de velocidad, K_o , con la concentración de sustrato, lo que da idea de la existencia de un proceso de inhibición. Este retardo en la cinética del proceso es ligeramente más acusado en el reactor con soporte Bentonita en los dos residuos estudiados.

4.1. Modelo de Levenspiel para la cuantificación de la inhibición

Para la modelización del proceso de inhibición se utiliza la ecuación propuesta por Levenspiel (1986), que relaciona la constante específica de velocidad, K_o , con la concentración de sustrato, para el caso de existir un proceso de inhibición debido a la presencia de una sustancia tóxica.

$$K_o = K [1 - (S/S^*)]^n \quad (2)$$

Donde:

K_o = constante específica de velocidad, obtenida al aplicar la ecuación de Roediger (días⁻¹).

S = concentración de sustrato media del experimento (g DQO/l).

S^* = concentración de inhibidor crítica (g DQO/l) a partir de la cual la reacción o actividad de las células se detiene.

K = constante de velocidad en ausencia de inhibición (días⁻¹).

n = parámetro de inhibición (adimensional).

Esta ecuación se puede linealizar tomando la forma:

$$\ln K_0 = \ln K + n \ln [1 - (S/S^*)] \quad (3)$$

De tal manera que de las representaciones de los valores del logaritmo neperiano de K_0 frente al logaritmo neperiano de $[1 - (S/S^*)]$ podemos obtener el valor de la constante K a través de la ordenada en el origen y n directamente por medio de la pendiente.

La concentración de inhibición crítica S^* se obtiene por tanteo, tomándose el valor, con el que el coeficiente de correlación de las representaciones lineales anteriores sea más elevado, y por tanto el ajuste sea más adecuado.

Por otra parte, para poder encontrar la relación enunciada entre K_0 y S debe tenerse en cuenta que K_0 es un valor medio en un rango de concentraciones de sustrato; por tanto a K_0 se asignará el valor medio de S —media aritmética entre la concentración inicial y final, calculado a partir de los datos de la Tabla VI, teniendo en cuenta que la DQO final de los efluentes correspondientes al alpechín con Olivex es 3,0 g/l (Sepiolita) y 3,5 g/l (Bentonita) y la correspondiente a los efluentes del alpechín testigo 2,5 g/l (Sepiolita) y 3,0 g/l (Bentonita) respectivamente.

La Tabla VIII recoge los valores de K (días⁻¹), n y S^* obtenidos por el procedimiento mencionado anteriormente.

Tabla VIII
Valores de K (días⁻¹), n y S^* (g DQO/l) por cada alpechín utilizado en ambos reactores.

	Olivex Sepiolita	Olivex Bentonita	Testigo Sepiolita	Testigo Bentonita
K	4,10	6,21	3,51	4,77
n	15,21	16,09	15,11	15,23
S^*	45	40	45	40

Como se ha expuesto, la constante específica de velocidad, K_0 , disminuye fuertemente al aumentar la concentración de sustrato en todos los casos, lo que prueba la existencia de un fenómeno de inhibición. La mayor variación se observa para el alpechín obtenido con Olivex, comprobándose que la relación K_0 (20 ml) / K_0 (120 ml) (Tabla VII) es mayor en este residuo que en el de referencia, hecho que ocurre en los dos reactores utilizados. Esto se encuentra en consonancia con los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Levenspiel en el que se obtiene para este alpechín obtenido con enzimas valores más elevados de la constante de velocidad en ausencia de inhibición, K (Tabla VIII) en los dos digestores empleados.

Por otra parte, el parámetro de inhibición n presenta valores ligeramente más elevados para el alpechín obtenido con Olivex que para el testigo, siendo esta diferencia más acusada en el caso del reactor con soporte Bentonita donde se produce un aumento del orden del 5%.

En lo que se refiere a los valores de S^* o concentración de inhibición crítica, es interesante resaltar que estos se encuentran afectados por el soporte utilizado; así en ambos alpechines, el valor de S^* es 45 y 40 g DQO/l, para la Sepiolita y Bentonita respectivamente. Esto indica que el digestor con Sepiolita permite trabajar en un rango más elevado de concentraciones de sustrato, sin llegar a alcanzar una total inhibición.

Por último, a partir de los valores obtenidos de K , n y S^* para cada alpechín y reactor empleado y utilizando la ecuación de Levenspiel (2) se calculan los valores teóricos de la constante específica de velocidad K_0 . En la Tabla IX se recogen los valores teóricos de K_0 , junto con el porcentaje de desviación respecto de los valores experimentales (Tabla VII) en todos los casos estudiados.

Como se aprecia, los parámetros biocinéticos obtenidos mediante este modelo, reproducen los valores de la constante específica de velocidad de este proceso con una desviación inferior al 10% en más del 75% de los casos.

Tabla IX
Valores teóricos de K_0 (días⁻¹) junto con el porcentaje de desviación respecto a los valores experimentales para cada caso estudiado.

Experimento (ml)	Olivex-Sepiol.		Olivex-Benton.		Test.-Sepiol.		Test.-Benton.	
	K_0	%Desv.	K_0	%Desv.	K_0	%Desv.	K_0	%Desv.
20	1,08	1,7	1,01	11,0	1,16	2,8	1,10	13,0
40	0,81	4,7	0,72	2,7	0,90	5,3	0,83	1,5
60	0,60	10,0	0,50	8,2	0,71	10,0	0,62	12,6
80	0,45	2,2	0,35	5,7	0,55	0,0	0,46	5,5
100	0,33	7,1	0,24	9,6	0,42	5,7	0,34	11,7
120	0,24	6,5	0,16	13,8	0,33	6,9	0,25	15,7

4.2. Coeficientes de rendimiento

Dado que para cada experimento realizado se conoce el volumen de metano producido, G, así como la DQO inicial y final, es posible calcular el coeficiente de rendimiento $Y_{p/s}$ para cada uno de los casos estudiados. A partir de un ajuste lineal de las parejas de valores (G, DQO consumida) mediante el método de mínimos cuadrados, se obtienen a través de la pendiente los siguientes valores de este coeficiente de rendimiento con sus límites de confianza, considerando un intervalo de probabilidad del 95%:

Alpechín obtenido con Olivex:

- Reactor con Sepiolita: 303 ± 2 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.
- Reactor con Bentonita: 290 ± 1 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.

Alpechín testigo:

- Reactor con Sepiolita: 315 ± 2 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.
- Reactor con Bentonita: 306 ± 2 ml $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.

Como se observa, el valor de este coeficiente es algo mayor para el alpechín testigo en relación con el obtenido con coadyuvante. Este resultado está en consonancia con la secuencia obtenida para las constantes cinéticas del proceso, lo que demuestra que el residuo obtenido con Olivex, con un mayor contenido en compuestos fenólicos (de marcado efecto inhibidor) y en materia orgánica en general presenta mayores dificultades para la depuración vía anaerobia, dando lugar a un menor rendimiento.

En cuanto al comportamiento de los soportes ensayados, se aprecia un mayor coeficiente de rendimiento en el reactor con Sepiolita en relación a la Bentonita. Este hecho está de acuerdo con resultados precedentes (Borja, 1990) que revelan el comportamiento favorable de silicatos magnésicos de tipo sepiolítico como soporte de inmovilización, dadas sus características peculiares para favorecer el crecimiento y desarrollo de las bacterias metanogénicas, responsables directas del proceso anaerobio.

5. CONCLUSIONES

1. A partir de los datos experimentales volumen de metano acumulado (G), tiempo (t), mediante la ecuación de Roediger se obtienen las constantes específicas de velocidad del proceso de digestión anaerobia de un alpechín obtenido con Olivex y de otro testigo sin este coadyuvante.

El modelo solo es aplicable para bajas concentraciones de sustrato (cargas volumétricas de 20 a 120 ml de alpechín).

2. Existe una acusada disminución de las constantes de velocidad con la concentración de sustrato para ambos alpechines, lo que revela la existencia de un proceso de inhibición, que es ligeramente más intenso en el caso del alpechín obtenido con Olivex.

3. Se ha utilizado el modelo de Levenspiel para obtener las constantes cinéticas de inhibición que rigen este proceso, confirmando el resultado anterior. A partir de ellas se pueden reproducir los valores de las constantes

específicas de velocidad, K_o , con un grado de desviación inferior al 10%, en más del 75% de los casos.

4. El soporte Sepiolita favorece la cinética y aumenta el coeficiente de rendimiento respecto a la Bentonita, observándose este fenómeno en los dos alpechines estudiados.

AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento a D.^a Carmen Sánchez González y a D. Francisco Cano Martín por su eficaz ayuda y colaboración.

BIBLIOGRAFIA

- Alba, J.; Muñoz, E. y Martínez, J.M. (1982).- "Obtención de aceite de oliva. Empleo de productos que facilitan su extracción".- *Alimentaria*, 25-55.
- Alba Mendoza, J. y Ruiz Gómez, A. (1987a).- "Estudios a nivel de laboratorio e industrial sobre la utilización enzimática en la obtención del aceite de oliva".- *Memorias del II World Congress of Food Technology IV*, 2.885-2.897.
- Alba Mendoza, J.; Ruiz Gómez, A. y Gutiérrez Rosales, F. (1987 b).- "Eficacia de la formulación enzimática Rôhament O en la tecnología del aceite de oliva. Composición y valoración organoléptica de los aceites obtenidos".- *Grasas y Aceites* 38, 271-277.
- Alba Mendoza, J. y Ruiz Gómez, A. (1987c).- "Efecto de la formulación enzimática Olivex en el proceso de obtención de aceite de oliva".- *Actas del VII Congreso Nacional de Química. Química Agrícola y Alimentaria-2*, III, 297-304.
- American Public Health Association (1985).- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (16 th edn.).- APHA, Washington, D.C.
- Borja, R.; Martín A. y Fiestas, J.A. (1990).- "Estudio cinético de la depuración anaerobia del alpechín en presencia de diversos soportes para la inmovilización de los microorganismos responsables del proceso".- *Grasas y Aceites* 41, 347-356.
- Camera, L.; Angerosa, F. y Cucarachi, A. (1978).- "Influenza dello stoccaggio delle olive sui costituenti della frazione sterolica dell'olio".- *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 107-112.
- Edeline, F. (1980).- "L'épuration biologique des eaux résiduaires. Théorie et Technologie".- Ed. Cebecoc Liege, Belgium.
- Giovacchino, L. (1991).- "Situation en Italie de la voie enzymatique pour la production d'huile d'olive: résultats des essais et perspectives".- *Rev. Française des Corps Gras*, 85-94.
- Grujer, W. and Zehnder, J.B. (1983).- "Conversion process in anaerobic digestion".- *Wat. Sci. Tech.* 15, 127-167.
- Leone, A.M. y Colaboradores (1977).- "L'impiego elaiotecnico di un sistema enzimatico pectocellulolitico. Rendimiento in olio e qualita del prodotto".- *La Riv. Ital. Sost. Grasse* LIV, 514-530.
- Levenspiel, O. (1986).- "El omnilibro de los reactores químicos".- Ed. Reverté, Barcelona.
- Montedoro, G.; Garfalo, L. (1984).- "Caratteristiche qualitative degli oli virgini di oliva. Influenza di alcune variabili: Varietà, ambiente, conservazione, estrazione, condizionamento de prodotto finito".- *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 157-168.
- Montedoro, G.F. (1987).- "Impiego di preparati enzimatici e drenanti nell'estrazione meccanica di oli di oliva".- *La Riv. Ital. Sost. Grasse* LXIV, 415-421.
- Winkler, M. (1983).- "Biological treatment of Waste-Water".- Elli Horwood Ltd, Publishers. Chapter 4.

(Recibido: Diciembre 1991)